

Query/Command : prt max set %pset%

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent**Accession Nbr :**

1981-78006D [43]

Title :

5-Arylidene-hydantoin derivs. prepn. - condensing hydantoin with an aromatic aldehyde in the presence of a carboxylic acid ammonium salt

Derwent Classes :

B03

Patent Assignee :

(DEGS) DEGUSSA AG

Inventor(s) :








KLEEMAN A; LUESSLING T; PFEIFER W; SCHERBERIC P

Nbr of Patents :

7

Nbr of Countries :

10

Patent Number : EP--37479 A 19811014 DW1981-43 Ger 12p *
DSR: BE CH FR GB IT LI NL DE3013647 A 19811015 DW1981-43
AP: 1980DE-3013647 19800409 JP56156268 A 19811202 DW1982-01
AP: 1981JP-0052495 19810409 US4345072 A 19820817 DW1982-35 EP--37479 B 19830330 DW1983-14 Eng
DSR: BE CH FR GB IT LI NL JP84046942 B 19841115 DW1984-50 DE3013647 C 19850711 DW1985-29**Priority Details :**

1980DE-3013647 19800409

Citations :

DE1038050; JP49017266

1.Jnl.Ref

IPC s :

C07D-233/96

Abstract :

EP--37479 A

The prepn. of 5-arylidene-hydantoin derivs. (I), which are opt. substd. on the aromatic nucleus comprises condensing the corresp. opt. substd. aromatic aldehyde (II) with hydantoin in the presence of at least one ammonium salt of an aliphatic or aromatic carboxylic acid.

(I) are intermediates in the prepn. of phenylalanine and of phenyl alanine derivs. substd. in the aromatic nucleus. The process gives higher yields than previous processes using anhyd. sodium acetate as the carboxylic acid salt. The previous process required large amts. of sodium acetate, while the process of the invention requires smaller amts. of the ammonium salt.

DE Equiv. Abstract :

DE3013647 C

5-arylidene hydantoins opt. substd. in the aromatic ring are provided in higher yields by reacting (substd.) aromatic aldehydes with hydantoin in the presence of (0.5-2.0 mol per mol. hydantoin) of the ammonium salt of an aliphatic or aromatic carboxylic acid (e.g. ammonium acetate).

USE - The products are useful intermediates for the prodn. of (substd.)phenylalanine. (4pp)

EP Equiv. Abstract :

EP--37479 B

The prepn. of 5-arylidene-hydantoin derivs. (I), which are opt. substd. on the aromatic nucleus comprises condensing the corresp. opt. substd. aromatic aldehyde (II) with hydantoin in the presence of at least one ammonium salt of an aliphatic or aromatic carboxylic acid.

(I) are intermediates in the prepn. of phenylalanine and of phenyl alanine derivs. substd. in the aromatic nucleus. The process gives higher yields than previous processes using anhyd. sodium acetate as the carboxylic acid salt. The previous process required large amts. of sodium acetate, while the process of the invention requires smaller amts. of the ammonium salt. (12pp)

Manual Codes :

CPI: B06-H B07-D09

Update Basic :

1981-43

Update Equivalents :

1981-43; 1982-01; 1982-35; 1983-14; 1984-50; 1985-29

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-46926

⑤Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭公告 昭和59年(1984)11月15日
 A 61 K 7/00 7306-4C
 7/02 7306-4C
 // C 07 C 43/13 7419-4H
 69/28 6556-4H
 発明の数 1

(全 9 頁)

1

2

⑬化粧料用基剤

⑰特 願 昭50-96731
 ⑱出 願 昭50(1975) 8 月11日
 ⑲公 開 昭51-41442
 ⑳昭51(1976) 4 月 7 日

優先権主張 ㉑1974年 8 月12日㉒ルクセンブルグ(LU)㉓70718

㉔発 明 者 グイ バンレルベルジュ
 フランス国モンテイ・ラ・ツール 10
 ・リュ・デュ・ジェネラル・ド・
 ゴール77

㉕発 明 者 アンリイ セバ
 フランス国パリ市リュ・カイロー
 22

㉖出 願 人 ロリアル
 フランス国パリ市 8 リュ・ロイアル14

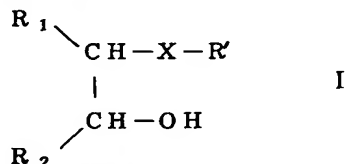
㉗代 理 人 弁理士 朝内 忠夫 外 3 名

㉘参考文献

特 公 昭49-24458 (JP, B1)
 特 開 昭48-28644 (JP, A)
 化粧品原料基準追補II注解 第1版 化粧品原料基準注解編集委員会編 昭48 第549~551頁
 薬事日報社発行

㉙特許請求の範囲

1 少くとも一種類の次式 I :



(但し、Xは酸素原子であるか、もしくはカルボニルオキシ基の炭素原子の遊離結合手を介して基R'と結合しているカルボニルオキシ基-C(=O)-

であり、Rは炭素数 5 ないし 21 の飽和アルキル基であるか、或いはXが-COO-であつてRはラノリン酸の炭化水素残基を表わし、置換基 R₁ および R₂ の一方は炭素数 8 ないし 16 の線状アルキル基であり、他方は水素原子である) で表わされる 1, 2-アルカンジオール誘導体よりなる化粧料用基剤。

発明の詳細な説明

本発明は新規な 1, 2-アルカンジオール誘導体の少くとも一種からなる化粧料用基剤に関する。

従来 1, 2-アルカンジオールに対しては、ローション、クリーム、口紅等のような化粧料(用)組成物中で緩和剤として用いるなど、種々の用途が提案されている。

また 1, 2-アルカンジオールはシャンプーや液状起泡剤のような起泡性組成物中に於いて相乗作用を発揮するとも言われて来た。

またこれらは特にシャンプーや化粧料乳剤に用いる非イオン系の表面活性剤の製造における中間体としても記載されている。

本発明者が見出した所によると、油状の外観もしくは皮膚に触れて溶融する事のできる軟蠟状の外観を有する或る種の 1, 2-アルカンジオールエーテルおよび 1, 2-アルカンジオール・エステルは特に興味深い性質を示し、美容上有利に使用し得るものである。

これらの新規化合物は下記の一般式 I によつて表わされる構造を有し、かつ事実上無色無臭である。

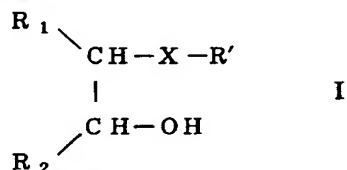
30 これらの化合物は置換基の種類により油状、半液状または蠟状を呈する。これらは美容に於いて通常使用される主要な油または蠟と混和することができ、その結果単独で或いは混合物として処理用、保護用、メイクアップ用の化粧用組成物や浴用組成物中の成分として使用する事ができる。

35 そのような組成物中にこれらの新規誘導体を添加することにより、該組成物は著しい油状の性質

3

を賦与され、塗付時の感触が良くなり、脂肪を用いなくても皮膜上に良く延ばすことができるようになる。

本発明は次式 I :



(但し X は酸素原子であるかもしくはカルボニルオキシ基の炭素原子の遊離結合手を介して基 R' と結合しているカルボニルオキシ基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -C-O- \end{array}$ であ

り、R は炭素数 5 ないし 21 の飽和アルキル基であるか、或いは X が $-COO-$ であつて R はラノリン酸の炭化水素残基を表わし、置換基 R₁ および R₂ の一方は炭素数 8 ないし 16 の線状アルキル基であり他方は水素原子である)

で表わされる新規な 1, 2-アルカンジオール誘導体ならびにそれらの混合物よりなる化粧料用基剤に関する。

基 R は特にアルコール R'-OH または酸 R'-CO₂H の炭化水素残基を表わすことができる。但し該アルコール R'-OH は 2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、2-ヘキシルデカノール、2-オクチルデカノール、オクチルオクタノール、イソステアリアルアルコールおよび 2-オクチルドデカノールから成る群から選ばれ、また該酸 R'-CO₂H は 2-エチル酪酸、2-エチルヘキサノ酸、オクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸、デカン酸、ドデカン酸、ネオトリデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸、オクタデカン酸、エイコサン酸およびドコサン酸から成る群から選ばれるか、或いはまた R'-CO₂H はラノリン酸の炭化水素基を表わす。

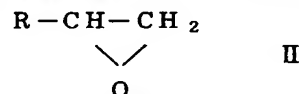
ラノリン酸はラノリンの加水分解によつて得られ、脂肪酸の混合物から成るが、その中で特に重要なものは置換または非置換の脂肪族酸ならびにヒドロキシル酸であつて、その成分脂肪酸として知られているものは 36 種に及ぶ。そのようなラノリン酸の 1 例としては CRODA 社から市販されているラノリン酸 (鹼化価 174、沃素価 22)

4

を挙げることができる。

R₁ または R₂ で表わされる線状アルキル基はオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基およびヘキサデシル基から成る群から選ばれる。

本発明は更に、式 R'-X-H で表わされる一種または複数種のアルコールまたは酸を次式 II :



(但し R は炭素数 8 ないし 16 の線状アルキル基またはその組合せである) で表わされる一種または複数種の 1, 2-エポキシドと反応させることにより前記式 I の化合物を製造する方法をその要旨とするものである。

R'-X-H がアルコールである場合、すなわち X が酸素原子である場合には、例えば三弗化硼素のようなルイス酸型の酸性触媒あるいはナトリウム・メチラートのようなアルカリ性触媒の存在化に上記の反応を行う。

また R'-X-H が酸である場合、すなわち X が基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -C-O- \end{array}$ である場合には、ナトリウムメチラートまたはトリエチルアミンのような塩基性触媒の存在下に上記の反応を行う。

前記反応によるエポキシドの開環は決して一義的でなく、特に三弗化硼素の存在に於いては開環反応により一般に異性体の混合物が得られる。第 1 の異性体は R₁ = H、R₂ = R のものであり、第 2 の異性体は R₁ = R、R₂ = H のものである。このように 2 種類の異性体が生じることは前記式 I の 1, 2-アルカンジオール誘導体の性質に対して有害な作用を及ぼすものでないから、これらの分離に関する研究は行なわなかつた。

本発明の他の要旨は、上述の方法によつて得られる 1, 2-アルカン誘導体化合物よりなる化粧料用賦形剤である。

上述の方法に於いて使用される式 R'-OH のアルコールは、例えば 2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、2-ヘキシルデカノール、2-オクチルデカノール、オクチルオクタノール、イソステアリアルアルコールおよび 2

ーオクチルドデカノールである。

上述の方法に於いて使用することのできる式 $R'-CO_2H$ の酸としては、特に2-エチル酪酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ドデカン酸、ネオトリデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸、オクタデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸またはラノリン酸を挙げることができる。

「ネオトリデカン酸」とはトリデカン酸の分枝鎖異性体の混合物を表わす。

上述の方法に於いて使用することのできる式IIのエポキシドとしては、特にデセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセンおよびオクタデセンのオキシドを挙げることができる。

これらのエポキシドの中の或るものは混合物の形で市販されている。これらの混合物も本願の方法に於いて使用することができる。そのような混合物の使用の実例は下記の実験の部において述べる。

酸またはアルコールと式IIの化合物との反応は溶媒を用いなく、60ないし150℃の温度で行う。

$R'-XH$ がカルボン酸である場合には上記の反応は化学量論量で行う。

$R'-XH$ がアルコールである場合には、前記式IIのエポキシドに対して100ないし500モル%過剰のアルコールを用いる。

エポキシドに対する触媒のモル比は約0.2ないし5%である。

酸性または塩基性の不純物は中和のち熱湯(50ないし95℃)で洗滌して除去する。

得られた生成物はこれを乾燥したのち減圧下に加熱して過剰の反応物を除去することにより精製する。精製は分子蒸留により完成される。

前記式Iの化合物は1, 2-アルカンジオールに対して式 $R'-XH$ の酸またはアルコールを通常の方法で作用させることによつても製造することができる。

しかし、前記式Iの化合物は前記式IIのエポキシドから製造するのが好ましい。

本発明の他の要旨は、上述の式Iの誘導体またはそれらの混合物を化粧用組成物の製造に於ける

基剤として美容に使用することにある。

本発明は特に、上述の製造方法によつて得られる1, 2-アルカンジオール誘導体、特に下記の実施例1ないし12に於いて述べる1, 2-アルカンジオール誘導体を化粧用組成物の製造に於ける基剤として美容に利用することを目的とする。

本発明のもう一つの目的は少くとも一種類の前記式Iの誘導体から成る基剤を含むことを特徴とする化粧用組成物である。

本発明の化粧用組成物は、上述の製造方法によつて得られる1, 2-アルカンジオール誘導体の少なくとも一種類から成る基剤を含む組成物であり、特に下記の実施例1ないし12に於いて述べる1, 2-アルカンジオール誘導体から成る基剤を含む組成物である。

本発明のアルカンジオール誘導体は多数の化粧用組成物用の基剤として使用することができ、そのような化粧用組成物としては乳液、クリーム、化粧用もしくは皮膚の手当等の乳濁液、口紅や頬紅のようなメイキャップ用製品、浴用組成物、太陽光線から皮膚を保護するための製品等を挙げることができる。

本発明のアルカンジオール誘導体よりなる基剤が化粧用組成物中に使用される場合、一般にその濃度は調合物の種類に応じて大巾に変化することができる。

一般にその濃度は組成物の全重量に対して0.15ないし70重量%、好ましくは0.2ないし50重量%である。

本発明のアルカンジオール誘導体よりなる基剤は単独で使用することもできるが、あるいは他の天然または合成の油または蠟との混合物として用いることもできる。

本発明の組成物は前記式Iの誘導体以外に、有効成分もしくは上述の調合物中に於いて通常用いられる基剤、例えば界面活性剤、着色剤、香料、アストリンゼン生成物、紫外線吸収剤、保存料、水、アルコール等を含有するものである。

これらの組成物は通常の方法によつて製造されるものである。

これらの組成物は、特に口紅、デオドラント、アイシャドウ、クリーム(顔面用、手用、全身用、日やけ防止用、クレンジング用、ファンデーション用)、液状ファンデーション、クレンジング乳

液、日やけ防止用乳液、浴用油剤、等を構成する。

以下の実施例は単に本発明を説明するためのものであつて、本発明を限定するものではない。実施例中、Rは置換基R₁、R₂の一方を意味し、この場合他方は水素原子である。

実施例 1

前記の一般式 I (Rは炭素数 9 ないし 12 のアルキル基であり R'はイソステアリアルアルコールの炭化水素基であり Xは酸素原子である) の化合物の混合物の製造。

イソステアリアルアルコール 175 g (0.6 モル) に対して BF₃ 33 g を含む BF₃ · CH₃COOH 錯体 0.6 ml を加える。次いでこの混合物を 75℃ に加熱し、Ashland Chemicals 社から Nedox 1114 の名称で市販されている C₁₁ ないし C₁₄ の脂肪族エポキシドの混合物 64 g (0.3 モル) を、70~75℃ の温度に維持しつつ滴下する。添加が終つてから更に 1 時間 80℃ に加熱する。

次いで添加したエポキシドがほぼ完全に消費されたことを確認し、次いで反応混合物を攪拌しながらこれに 95℃ に保たれかつ 48% のソーダ溶液 1 g を含有する水 200 cc を加える。デカンテーションによつて水相を抜き取り、有機相を 95℃ の水 200 cc で 2 回洗滌する。生成物を減圧下に加熱して乾燥する。

過剰のアルコールを 0.07 mm Hg の減圧で蒸留し、次いで 100℃ で分子蒸留する。次いで得られた生成物を 10⁻³ mm Hg で 180℃ で蒸留する。

このようにして無色、半結晶状の生成物が得られる。その溶融終了温度は +29℃ である。

屈折率 (30℃) = 1.45428

実施例 2

前記の一般式 I (Rはテトラデシル基、R'は 2-エチルヘキシル基、Xは酸素原子) の化合物の製造。

2-エチル-1-ヘキサノール 130 g (1 モル) に、70℃ に於いて BF₃/酢酸錯体 0.5 cc を添加する。次いで 1, 2-エポキシヘキサデカン 122 g (0.22 モル) を 35 分間に亘つて加える。その間温度は 70~80℃ に保持する。

分析によつて添加したエポキシドの消失を確認し、次いで反応混合物を攪拌しながらこれに 80℃ の水 100 cc を加える。デカンテーションにより水相を抜き取り、有機相を真空下に乾燥してか

ら蒸留する。過剰のアルコールを除去すると無色の油状物 (沸点 169~170℃/0.05 mm Hg) が得られる。

屈折率 (30℃) = 1.44823

5 溶融終了温度 = +2℃

実施例 3

前記の一般式 I (Rはドデシル基およびテトラデシル基、R'は 2-ヘキシルデシル基、Xは酸素原子) の化合物の混合物の製造。

10 2-ヘキシルデカノール 152.4 g (0.6 モル) に 33% の BF₃ を含む BF₃ · CH₃COOH 錯体 0.6 cc を加える。混合物を 75℃ に加熱して、その温度を 75±5℃ に保持しつつ、これに C₁₄ および C₁₆ の脂肪族エポキシドの混合物 73 g (0.3 モル) を滴下する。添加終了後混合物を更に 80℃ に 1 時間加熱する。反応混合物を攪拌しながら、これに 48% ソーダ溶液 1.4 g を含む 95℃ の水 200 cc を加える。デカンテーションにより水相を抜き、有機相を 95℃ の水 200 cc で 2 15 回洗い、次いで減圧下に加熱して乾燥する。過剰のアルコールを 0.1 mm Hg の減圧で蒸留除去し、残りを 100℃ で分子蒸留する。次いで生成物を 195℃ で分子蒸留して精製する。かくして無色の油状物が得られる。溶融終了温度は約 -10℃ 25 である。

粘度 (30℃) = 0.48 ポイズ

屈折率 (30℃) = 1.45280

実施例 4

前記の一般式 I (Rは炭素数 9~12 のアルキル基、R'は 2-エチル酪酸の炭化水素残基、Xは基 -O-C(=O)-) の化合物の混合物の製造。

2-エチル酪酸 46.4 g (0.4 モル) に対しトリエチルアミン 0.81 g (0.008 モル) を加え、次いで窒素雰囲気中で 136℃ に加熱する。次いで Ashland 社から Nedox 1114 の名称で市販されている C₁₁ ないし C₁₄ の脂肪族エポキシド混合物 85.2 g (0.4 モル) を 35 分間に亘つて滴下する。135℃ で 2 時間反応させると、酸価 40 測定による反応率は 96% に達する。

次いで反応混合物を攪拌しながらこれに、48% ソーダ溶液 1.3 g を含有する 80℃ 水 130 cc を加えて残留する酸を中和する。比重 1.19 の塩酸 0.3 cc を含有する水 130 cc で洗つてトリエチル

アミンを中和し、次に80℃の水130ccで洗う。次いで反応混合物を減圧下に乾燥する。未反応物を70℃/10⁻³ mmHgの分子蒸留によつて除去し、生成物を上記と同じ圧力で135℃で蒸留する。かくして淡黄色の液体が得られ、その溶融終了温度は-15℃である。

屈折率(30℃)=1.44552

粘度(30℃)=0.25ポイズ

実施例 5

前記の一般式 I (Rは炭素数13~16のアルキル基、R'は2-エチルヘキサン酸の炭化水素残基、Xは基-O-C-)の化合物の混合物の製造。



2-エチルヘキサン酸220g(1.5モル)に対しナトリウム・メチラートのメタノール溶液(5.16meq/g)5.8g(0.03モル)を加え、混合物を15 mmHgの減圧下で70℃に加熱してメタノールを除き、次いで窒素雰囲気中で温度を130℃とする。次いでAshland社からNedox 1518の名称で市販されているC₁₅~C₁₈の脂肪族エポキシド混合物378gを滴下する。130℃に6.5時間加熱すれば、酸価測定による反応率は90%に達する。未反応物を135℃/0.1 mmHgで蒸留して除去し、次いで110℃/10⁻³ mmHgの分子蒸留で除去する。次いで生成物を150℃で分子蒸留すれば、無色無臭の油状物が得られる。その液化終了温度は2℃である。

屈折率(30℃)=1.44884

粘度(30℃)=0.36ポイズ

実施例 6

前記の一般式 I (Rはドデシル基およびテトラデシル基、R'はイソステアリン酸の炭化水素残基、Xは基-O-C-)の化合物の混合物の製造。



イソステアリン酸79.6g(0.25モル)に対しナトリウム・メチラート0.42g(0.0035モル)を加え、次いで窒素雰囲気中で130℃に加熱する。次いでUnion Carbide社から市販されているC₁₄~C₁₆の脂肪族エポキシド混合物61g(0.25モル)を15分間に亘つて滴下する。130℃に7時間加熱すれば酸価測定による反応率は96%に達する。

次いで反応混合物に対して48%のソーダ溶液0.85gを含有する80~90℃の水125ccを

加えて残留する酸を中和し、次いでデカンテーションを容易にするためにイソプロパノール20ccを加える。水相を抜き取り、125ccの熱水で3回新たに洗い、反応混合物を部分的真空下で加熱して乾燥する。未反応物は120℃の分子蒸留で除く。次いで生成物を190℃/10⁻³ mmHgの分子蒸留で精製する。

かくして淡黄色の固体生成物が得られ、その溶融終了温度は+45℃である。

屈折率(50℃)=1.44923

実施例 7

前記の一般式 I (Rは炭素数9~12のアルキル基、R'は3,5,5-トリメチルヘキサン酸の炭化水素残基、Xは基-O-C-)の化合物の混



合物の製造。

3,5,5-トリメチルヘキサン酸63.5gに対してトリエチルアミン0.8g(0.008モル)を加え、窒素雰囲気中で135℃に加熱する。次いでAshland Chemicals社からNodex 1114の名称で市販されているC₁₁~C₁₄の脂肪族エポキシドの混合物85.2g(0.4モル)を45分間に亘つて滴下する。135℃で3時間反応させると酸価測定による反応率は96%に達する。次いで反応混合物を攪拌しながらこれに48%ソーダ溶液1.25gを含有する80℃の水150ccを加えて残留する酸を中和する。デカンテーションによつて水相を抜き、比重1.19の塩酸0.3ccを含有する熱水150ccで3回洗つてトリエチルアミンを中和し、次いで150ccの水で洗う。未反応物は0.1 mmHgの減圧下で加熱することにより除去する。

次いで生成物を135℃/10⁻³ mmHgで分子蒸留して精製すれば無色油状物が得られ、その溶融終了温度は約-10℃である。

屈折率(30℃)=1.44784

粘度(30℃)=0.36ポイズ

実施例 8

前記の一般式 I (Rはドデシル基およびテトラデシル基、R'は2-エチルヘキサン酸の炭化水素残基、Xは基-O-C-)の化合物の混合物の製



造。

2-エチルヘキサン酸108g(0.73モル)

に対してナトリウム・メチラートの5.16meq/gメタノール溶液3g(0.014モル)を加え、この混合物を20mmHgで90℃に加熱してメタノールを除き、次いで窒素雰囲気中で130℃に加熱する。Union Carbide 社から市販されているC₁₄およびC₁₆の脂肪族エポキシドの混合物17.6g(0.72モル)を1.5時間に亘って滴下する。130℃+5℃に7¼時間加熱すれば、酸価測定による反応率は93%に達する。未反応物を100℃で分子蒸留して除去する。生成物を135℃/10⁻³mmHgの分子蒸留で精製すれば、無色無臭の油状物が得られ、その溶融終了温度は-11℃である。

屈折率(30℃)=1.44793

粘度(30℃)=0.33ポイズ

実施例 9

前記の一般式 I (Rは炭素数13~16のアルキル基、R'はヘプタデシル基、Xは基-O-C(=O)-)

の化合物の混合物の製造。

溶液ステアリン酸67.5gに(0.25モル)に対してトリエチルアミン0.5g(0.005モル)を加え、窒素雰囲気中で135℃に加熱する。次いでAshland Chemicals社からNedox1518の名称で市販されているC₁₅~C₁₈の脂肪族エポキシド混合物63g(0.25モル)を25分間に亘って滴下し、135℃に3時間加熱すれば、酸価測定による反応率は98%に達する。次いで溶融反応混合物に1.2meq/gのソーダ4gを含有する95℃の水200ccを加えて残存する酸を中和し、次いでデカンテーションを容易ならしめるためにイソプロパノール100ccを加える。水相を分離してから比重1.19の濃塩酸0.5ccを含有する95℃の水200ccで洗い次いで95℃の水200ccで洗う。

生成物を減圧下に加熱して乾燥する。

かくして室温で固体の白色を呈する生成物が得られる。その液化終了温度は65℃である。

実施例 10

前記の一般式 I (Rは基C₁₀H₂₁であり、R'はラノリン酸R'C(O)OHの炭化水素残基であり、Xは-COO-である)の化合物の混合物の製造。

CRODA社から市販されているラノリン酸の溶融物16.7g(0.4モル)に対し、粉末状のナ

トリウム・メチラート1.1gすなわち20meqを加え、窒素雰囲気中で混合物を130℃に加熱し、次いで1,2-エポキシドデカン73.6g(0.4モル)を30分間に亘って滴下する。次いで温度を130℃に6時間保持する。この条件で遊離酸価の測定による反応率は93%に達する。

生成物に100ccのイソプロパノールを加えてから残存する酸を中和するに必要な量のソーダを含有する90℃の水225ccを用いて攪拌しつつ洗滌し、デカンテーションののち有機相を回収して90℃の水225ccで2回洗い、次いで減圧下に100℃で脱水する。

かくして褐色の蠟が得られ、その滴点は45℃である。

15 実施例 11

前記の一般式 I (Rは基C₁₂H₂₅と基C₁₄H₂₉の混合物、R'は基C₂₁H₄₃、Xは-COO-である)の化合物の混合物の製造。

溶融ペーエン酸65.7g(0.206モル)に粉末状ナトリウムのメチラート0.34g(6meq)を加え、窒素気流下に混合物を130℃に加熱し、次いでUnion Carbide 社からα-オレフィンオキシド(α-olefin oxide)16の名称で市販されているC₁₄/C₁₆のα-エポキシド50.2g(0.200モル)を35分間に亘って加える。

次いで混合物の温度を130℃に7時間保持すると、この条件下での遊離酸価測定による反応率は95%に達する。

このようにして得られた生成物を100gのイソプロパノールに溶かし、残存する酸を中和するに必要な量のソーダを含有する90℃の水100ccと共に攪拌する。デカンテーションののち回収された有機相を上記と同一の条件で水100ccを用いて2回洗滌し、次いで減圧下に90℃で攪拌して乾燥する。

生成物をアセトンから再結晶して精製すれば微黄色の粉末66.5gが得られ、その溶融終了温度は60℃である。

ヒドロキシル価=1.44~1.46meq/g

エステル価=1.78meq/g

実施例 12

前記の一般式 I (Rは基C₁₂H₂₅と基C₁₄H₂₉の混合物、R'は基C₁₅H₃₁、Xは基-COO-である)の化合物の混合物の製造。

パルミチン酸64.5g(0.257モル)に粉末状ナトリウムのメチラート0.44g(0.007モル)を加える。

反応混合物を窒素雰囲気中で130℃まで加熱し、Union Carbide 社から市販されているC₁₄/C₁₆のα-エポキシド混合物59.5g(0.25モル)を滴下する。温度を130℃に約6時間保持する。

反応混合物の酸価定量により求めた反応率は約95%である。

このようにして得た生成物をイソプロパノール100ccに加え、その酸性を中和に必要な量のソーダの存在に於いて、沸騰水120mlを用いて80℃で洗滌する。

有機相をデカンテーションで回収し、120ccの水で2回洗つてから減圧下加熱して乾燥する。

かくして明黄色の蠟が得られるので、これをヘキサン220gから再結晶する。

再結晶後の生成物は白色粉末状を呈し、その融点は55~60℃である。

ヒドロキシル価=1.90~1.92 meq/g

酸価=2.05~2.09 meq/g

酸価 = 0.02 meq/g

実施例 13: 内部衛生用スプレー

下記成分を配合したスプレーを製造する:

実施例 2 の生成物

2,4,4'-トリクロロヒドロキシ・ジフェニルエーテル0.1g

ヘキシレングリコール 0.1 g

香料 0.15 g

噴射剤 11/12 を加えて全体を100gとする。

実施例 14: フアンデーション

下記成分を配合したフアンデーションを製造する。

ラノリン酸イソプロピル 4.0 g

ステアリン酸 2.6 g

自動乳化性グリセリンステアレート 5.0 g

ワセリン油 6.0 g

実施例 5 の生成物 14.0 g

トリエタノールアミン 1.2 g

ラウリル硫酸ナトリウム 1.1 g

ベントナイト 2.5 g

パラヒドロキシ安息香酸メチル 必要量

香料 必要量

脱塩水 全体を100gとするに必要な量

100g

更に、

酸化チタン }
酸化鉄 } 色彩ならびに隠ぺい力に必要な量
タルク }

5 実施例 15: 半脂肪性口紅

下記成分を配合した口紅を製造する。

オゾケライト(化石鉱物蠟) 22 g

液状ラノリン 15 g

ヒマシ油 22 g

10 オレイルアルコール 10 g

実施例 5 の生成物 30.75 g

B.H.T.(2,6-ジターシャリーブチル-

p-クレゾール) 0.1 g

パラヒドロキシ安息香酸メチル 0.15 g

100 g

更に、

着色料 }
酸化チタン } 色彩に必要な量
光沢剤 }

20 実施例 16: フアンデーション・クリーム

下記成分を配合したフアンデーション・クリームを製造する。

ポリエチレングリコール・ステアリン酸エステル 0.9 g

グリセリン・ステアリン酸エステル 5 g

25 ワセリン油 8 g

実施例 1 の生成物 13 g

ラノリン酸イソプロピル 6 g

セチルアルコール 2.2 g

パラヒドロキシ安息香酸メチル 0.3 g

脱塩水 全体を100gとするに必要な量

100g

更に、

酸化チタン }
酸化鉄 } 色彩に必要な量
カオリン }

35 実施例 17: 液状フアンデーション

下記成分を配合した液状フアンデーションを製造する。

ステアリン酸 4.6 g

40 ワセリン油 5 g

セチルアルコール 0.5 g

実施例 8 の生成物 18 g

トリエタノールアミン 1.8 g

ベントナイト 2 g

15

パラヒドロキシ安息香酸メチル	0.3 g
脱塩水	全体を100gとするに必要な量
	100g

更に、

酸化チタン	} 色彩に必要な量
カオリン	
酸化鉄	

実施例 18：棒状アイシャドー

下記成分を配合した棒状アイシャドーを製造する。

オゾケライト	35g
ワセリン	6g
ラノリン	12g
実施例2の生成物	46.95g
B. H. T.	0.05g
	100g

実施例 19：脂溶性頬紅

下記成分を配合した頬紅を製造する。

ステアリン酸イソプロピル	29g
実施例3の生成物	34g
グリセリンのモノステアリン酸エステル	30g
カオリン	2g
二酸化チタン	3.5g
酸化鉄	1.5g
	100g

実施例 20：乾燥用顔面クリーム

下記成分を配合したクリームを製造する。

ポリオキシエチレンステアリルエーテル	
(エチレンオキシド10モル)	1.5g
ポリオキシエチレンセチルエーテル	
(エチレンオキシド10モル)	1.5g
セチルアルコール	1g
実施例5の生成物	20g
カルボポール(Carbopol) 934	0.3g
トリエタノールアミン	0.3g
パラヒドロキシ安息香酸ナトリウム	0.3g
水	75.1g
	100g

Carbopol 934はGoodrich社から市販されているカルボキシビニル重合体である。

上述のクリームに於いて、実施例5の生成物の代りに同量の実施例8の生成物を用いることができる。

16

実施例 21：乾燥用顔面クリーム

下記成分を配合したクリームを製造する。

自動乳化性のグリセリン・セノステアレート	5.0g
実施例6の生成物	3.0g
5 ワセリン油	15.0g
パーセリン油	3.0g
パルミチン酸イソプロピル	5.0g
パラヒドロキシ安息香酸メチル	0.3g
Carbopol 940	0.4g
10 トリエタノールアミン	0.4g
滅菌した脱塩水	

全体を100gにするのに必要な量

100g

Carbopol 940はGoodrich社によつて市販されているカルボキシビニル重合体である。パーセリン油はDRAGOCOから市販されている分枝鎖脂肪酸エステルの混合物である。

上述のクリームに於いて、実施例6の製成物の代りに同量の実施例9の生成物を用いることもできる。

実施例 22：脂性皮膚のための顔面クリーム

下記成分を配合したクリームを製造する。

エマルゲイド(Emulgade) F	5.0g
セチルアルコール	1.0g
25 実施例3の生成物	10.0g
パラヒドロキシ安息香酸メチル	0.3g
Carbopol 940	0.4g
トリエタノールアミン	0.4g
滅菌した脱塩水	必要量
30	100g

Emulgade FはHenkel社から市販されている乳化剤で、セチルアルコール、ステアリルアルコール、セルステアリル硫酸ナトリウムおよび非イオン性乳化剤の混合物から成る。

35 上記のクリームの配合に於いて、実施例3の生成物の代りに実施例4の生成物を用いることもできる。

実施例 23：口紅

微結晶性蠟	18g
40 実施例12の生成物	12g
鉱油	20g
ラノリン酸イソプロピル	10g
水添ラノリン	10g
アセチル化ラノリン	20g

17

リノレイン酸セチル	10%
抗酸化剤 (B.H.T.)	0.1%
	100.1%

実施例 24: 口紅

微結晶性蠟	10%	5
カンデリラ蠟	4%	
実施例 11 の生成物	10%	
鉱油	16%	
アセチル化ラノリン	14%	
抗酸化剤 (B.H.A.)	0.1%	10
ラノリン	20%	
水添ヤシ油	10%	
オレイルアルコール	8%	
ヒマシ油	8%	
	100.1%	15

脂肪性のラック口紅を得るためには上記の混合物に 8~12% の着色料を加える。また脂肪性の光沢口紅を得るためには 4~6% の着色料の他に、

ビスマス・オキシクロライド	20~30%
酸化チタン	10~15%

を光沢剤として用いる。

また最後の 2 つの場合には、上記のほかに香料を添加する。

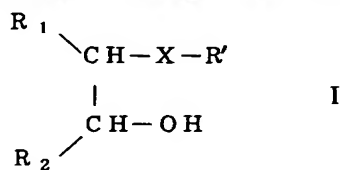
本発明は更に次の方法及び組成物をも本発明の要旨内に包含するものである。

1. 式: $R'-X-H$ (但し R' と X は後記と同様の意味を有する) のアルコールまたは酸の一種類以上を式: $R-CH-CH_2$ (但し R は炭素数 8 ない



し 16 の線状アルキル基である) の 1, 2-エポキシドの一種類以上と反応させて次式 I (但し置換基 R'_1 および R'_2 の一方は前記のような基 R であり、他方は水素原子である)

の化合物を得ることを特徴とする、次式 I:

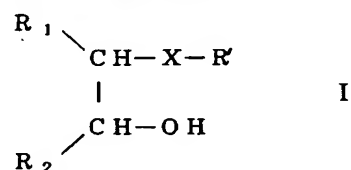


18

(但し、 X は酸素原子であるか、もしくはカルボニルオキシ基の炭素原子の遊離結合手を介して基 R' と結合しているカルボニルオキシ基 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-$

であり、 R' は炭素数 5 ないし 21 の飽和アルキル基であるか、或いは X が $-COO-$ であつて R' はラノリン酸の炭化水素残基を表わし、置換基 R'_1 および R'_2 の一方は炭素数 8 ないし 16 の線状アルキル基であり、他方は水素原子である) で表わされる 1, 2-アルカンジオール誘導体並びにそれらの混合物の製造法。

2. 少なくとも一種の次式 I:



(但し、 X は酸素原子であるか、もしくはカルボニルオキシ基の炭素原子の遊離結合手を介して基 R' と結合しているカルボニルオキシ基 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-$

であり、 R' は炭素数 5 ないし 21 の飽和アルキル基であるか、或いは X が $-COO-$ であつて R' はラノリン酸の炭化水素残基を表わし、置換基 R'_1 および R'_2 の一方は炭素数 8 ないし 16 の線状アルキル基であり、他方は水素原子である) で表わされる 1, 2-アルカンジオール誘導体よりなる基剤を含むことを特徴とする化粧品用組成物。

前記の組成物についてその実施の態様例を挙げると次の通りである。

1. アルカンジオール誘導体の濃度は組成物の全重量の 0.15~70 重量% であること。
2. アルカンジオール誘導体の濃度は組成物の全重量の 0.2~50% であること。
3. 組成物は口紅、デオドラント、アイシャドウ、クリーム、液状ファンデーション、クレンジング乳液、日焼け防止乳液又は浴用油剤の形を採ること。